

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-293840

(P2002-293840A)

(43) 公開日 平成14年10月9日 (2002.10.9)

(51) Int.Cl.⁷ 識別記号

F I

サーチコード(参考)

C O B F 220/22

C O B F 220/22

2 H 0 2 5

216/12

216/12

4 J 0 0 2

220/18

220/18

4 J 1 0 0

C O B K 5/00

C O B K 5/00

C O B L 29/10

C O B L 29/10

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-98228(P2001-98228)

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(22) 出願日 平成13年3月30日(2001.3.30)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(71) 出願人 000002200

セントラル硝子株式会社

山口県宇部市大字神宇部5253番地

(74) 代理人 100079304

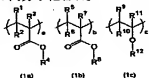
弁理士 小島 隆司 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高分子化合物、レジスト材料及びパターン形成方法

(57) 【要約】 (修正有)

【解決手段】 下記一般式(1a)及び(1c)、又は(1a)、(1b)及び(1c)の繰り返し単位を含有することを特徴とする、重量平均分子量1,000~500,000の高分子化合物。



(式中、 R^1 、 R^2 、 $R^3 \sim R^7$ 、 R^9 、 R^{11} は水素原子、フッ素原子、又は炭素数1~20のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基である。 R^8 はフッ素原子、又は炭素数1~20のフッ素化されたアルキル基である。 R^4 及び R^6 は酸不安定基、密着性基、水素原子、又は炭素数1~20のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基である。 R^{10} と R^{12} は水素原子又は炭素数1~20のヘテロ原子を含んでもよい一価の炭化水素基もしくはフッ素化された一価の炭化水素基であ

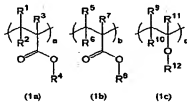
る。)

【効果】 本レジスト材料は、高エネルギー線に感応し、200nm以下、特に170nm以下の波長における感度が優れている上に、優れたプラズマエッチング耐性を有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1a)及び(1c)、又は(1a)、(1b)及び(1c)の繰り返し単位を含有するを特徴とする、重量平均分子量1,000~500,000の高分子化合物。

【化1】



(式中、 R^1 、 R^2 、 $R^5 \sim R^7$ 、 R^9 、 R^{11} は水素原子、フッ素原子、又は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基である。 R^3 はフッ素原子、又は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のフッ素化されたアルキル基である。 R^4 及び R^8 は酸不安定基、密着性基、水素原子、又は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基である。 R^{10} と R^{12} は水素原子又は炭素数1~20のヘテロ原子を含んでもよい直鎖状、分岐状もしくは環状の炭化水素基もしくはフッ素化された炭化水素基である。 R^{10} と R^{12} は結合して環を形成してもよく、その場合には R^{10} と R^{12} で炭素数1~15のヘテロ原子を含んでもよい直鎖状、分岐状又は環状の二価の炭化水素基を示す。 $0 < a < 1$ 、 $0 \leq b < 1$ 、 $0 < c < 1$ であり、 $0 < a + b + c \leq 1$ である。)

【請求項2】 式(1a)の繰り返し単位において、 R^3 が炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のフッ素化されたアルキル基であることを特徴とする請求項1記載の高分子化合物。

【請求項3】 R^2 がトリフルオロメチル基であることを特徴とする請求項2記載の高分子化合物。

【請求項4】 請求項1乃至3のいずれか1項に記載の高分子化合物を含むことを特徴とするレジスト材料。

【請求項5】 (A) 請求項1乃至3のいずれか1項に記載の高分子化合物、(B) 有機溶剤、(C) 酸発生剤を含有することを特徴とする化学増幅ボジ型レジスト材料。

【請求項6】 更に塩基性化合物を含有する請求項5記載のレジスト材料。

【請求項7】 更に溶解防止剤を含有する請求項5又は6記載のレジスト材料。

【請求項8】 (1) 請求項4乃至7のいずれか1項に記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程と、(2) 次に加熱処理後、フォトマスクを介して波長100~180nm帯又は1~30nm帯の高エネルギー線で露光する工程と、(3) 必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程を含むことを特徴とするパ

ーン形成方法。

【請求項9】 前記高エネルギー線が F_2 レーザー、 Ar_2 レーザー、又は軟X線であることを特徴とする請求項8記載のパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、微細加工技術に適したレジスト材料、特に化学増幅レジスト材料のベースポリマーとして有用な高分子化合物並びにこの高分子化合物をベースポリマーとするレジスト材料及びこれを用いたパターン形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、LSIの高集積化と高速化に伴い、パターンルールの微細化が求められている。微細化が急速に進歩した背景には投影レンズの高NA化、レジストの性能向上、短波長化が挙げられる。レジストの高解像度化及び高感度化に関しては、光照射によって発生する酸を触媒とした化学増幅ボジ型レジスト材料は優れた性能を有するものであり、遠紫外線リソグラフィにおいて特に主流なレジスト材料になった(特公平2-27660号、特開昭63-27829号公報等に記載)。また、i線(365nm)からKrF(248nm)への短波長化は大きな変革をもたらした。KrFエキシマレーザー用レジスト材料は、0.30ミクロンプロセスに始まり、0.25ミクロンルールを経て、現在0.18ミクロンルールの量産化への適用へと展開している。更には、0.15ミクロンルールの検討も始まっており、微細化の勢いはますます加速されている。

【0003】ArF(193nm)では、デザインルールの微細化を、0.13 μ m以下にすることが期待されているが、ノボラックやポリビニルフェノール系等の従来用いられていた樹脂が193nm付近に非常に強い吸収を持つため、レジスト用のベース樹脂として用いることができない。そこで透明性と必要なドライエッチング耐性の確保のため、アクリルやシクロオレフィン系の脂環族系の樹脂が検討されている(特開平9-73173号、特開平10-10739号、特開平9-23059号、特開平9-23198号)。

【0004】 F_2 (157nm)に関しては、0.10 μ m以下の微細化が期待されているが、透明性の確保がますます困難になり、ArF用ベースポリマーであるアクリル樹脂では全く光を透過せず、シクロオレフィン系においてもカルボニル結合を有するものは強い吸収を持つことがわかった。また、KrF用ベースポリマーのポリビニルフェノールについては、160nm付近に吸収のウィンドウがあり、若干透過率が向上するものの、実用的なレベルにはほど遠いことが判明した。本発明は上記事情に鑑みなされたものであり、300nm以下、特に F_2 (157nm)、 Kr_2 (146nm)、 $KrAr$

(134 nm)、Ar₂ (126 nm) 等の真空紫外光における透過率に優れた化学増幅レジスト材料のベースポリマーとして有用な新規高分子化合物並びにこれを含むレジスト材料及びこのレジスト材料を用いたパターン形成方法を提供することを目的とする。

【0005】

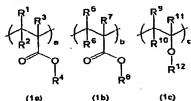
【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者は上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、α位にフッ素を含むアクリル酸エステル系モノマーとビニルエーテル誘導体の共重合体をベースポリマーとして用いることにより、透明性が飛躍的に向上するレジスト材料、特に化学増幅レジスト材料が得られることを知見し、本発明に至ったものである。

【0006】本発明者の検討によれば、157 nm 付近の透過率を向上させる方法としては、カルボニル基や炭素-炭素間二重結合の数の低減化も一つの方法と考えられるが、ベースポリマー中へのフッ素原子の導入も透過率向上に大きく寄与することがわかってきた。実際、ポリビニルフェノールの芳香環にフッ素を導入したポリマーは実用的に近い透過率を得ることができた。しかしながら、このベースポリマーはフェレーザのような高エネルギー光の照射によりネガ化が進行することが顕著になり、レジストとしての実用化は難しいことが判明した。これに対し、アクリル系樹脂やノルボルネン誘導体由来の脂肪族環状化合物を主鎖に含有する高分子化合物にフッ素を導入したポリマーは、吸収が低く抑えられるようにネガ化の問題も解決できることがわかった。

【0007】特に本発明者は、下記一般式(1a)のようなアクリル酸エステルのα位にフッ素を含むモノマーとビニルエーテル誘導体との共重合体、即ち(1a)及び(1c)、又は(1a)と(1b)と(1c)で示される繰返し単位を有する高分子化合物が157 nm 付近での高透明性を確保できることを見出したものである。

【0008】即ち、本発明は下記の高分子化合物、化学増幅レジスト材料及びパターン形成方法を提供する。請求項1：下記一般式(1a)及び(1c)、又は(1a)、(1b)及び(1c)の繰返し単位を含有することを特徴とする、重量平均分子量1,000~5,000、0.00の高分子化合物。

【化2】



(式中、R¹、R²、R⁵、R⁷、R⁹、R¹¹は水素原子、フッ素原子、又は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキ

ル基である。R³はフッ素原子、又は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のフッ素化されたアルキル基である。R⁴及びR⁶は酸不安定基、密着性基、水素原子、又は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基である。R¹⁰とR¹²は水素原子又は炭素数1~20のヘテロ原子を含んでもよい直鎖状、分岐状もしくは環状の一個の炭化水素基もしくはフッ素化された一個の炭化水素基である。R¹⁰とR¹²は結合して環を形成してもよく、その場合にはR¹⁰とR¹²で炭素数1~15のヘテロ原子を含んでもよい直鎖状、分岐状又は環状の二個の炭化水素基を示す。0<a<1、0≤b<1、0<c<1であり、0<a+b+c≤1である。)

請求項2：式(1a)の繰返し単位において、R³が炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のフッ素化されたアルキル基であることを特徴とする請求項1記載の高分子化合物。

請求項3：R³がトリフルオロメチル基であることを特徴とする請求項2記載の高分子化合物。

20 請求項4：請求項1乃至3のいずれか1項に記載の高分子化合物を含むことを特徴とするレジスト材料。

請求項5：(A)請求項1乃至3のいずれか1項に記載の高分子化合物、(B)有機溶剤、(C)酸発生剤を含有することを特徴とする化学増幅ボジ型レジスト材料。

請求項6：更に塩基性化合物を含有する請求項5記載のレジスト材料。

請求項7：更に溶解阻止剤を含有する請求項5又は6記載のレジスト材料。

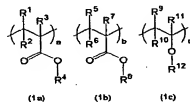
30 請求項8：(1)請求項4乃至7のいずれか1項に記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程と、(2)次いで加熱処理後、フォトマスクを介して波長100~180 nm帯又は1~30 nm帯の高エネルギー線で露光する工程と、(3)必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

請求項9：前記高エネルギー線がF₂レーザ、Ar₂レーザ、又は軟X線であることを特徴とする請求項8記載のパターン形成方法。

40 【0009】以下、本発明について更に詳しく説明する。本発明の高分子化合物は、下記式(1a)と(1c)、又は(1a)と(1b)と(1c)の繰返し単位を含有するものである。

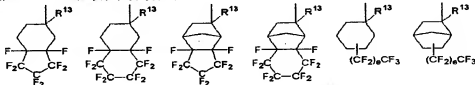
【0010】

【化3】



(式中、 R^1 、 R^2 、 $R^5 \sim R^7$ 、 R^9 、 R^{11} は水素原子、フッ素原子、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基である。 R^3 はフッ素原子、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のフッ素化されたアルキル基である。 R^4 及び R^8 は酸不安定基、密着性基、水素原子、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基である。 R^{10} と R^{12} は水素原子又は炭素数1～20のヘテロ原子を含んでもよい直鎖状、分岐状もしくは環状の炭化水素基である。 R^{10} と R^{12} は結合して環を形成してもよく、その場合には R^{10} と R^{12} で炭素数1～15のヘテロ原子を含んでもよい直鎖状、分岐状又は環状の二価の炭化水素基を示す。 $0 < a < 1$ 、 $0 \leq b < 1$ 、 $0 < c < 1$ であり、 $0 < a + b + c \leq 1$ である。)

【0011】炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは*



(式中、 R^{13} は水素原子、フッ素原子、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基であり、 $0 \leq e \leq 10$ である。)

【0013】また、 R^{10} 、 R^{12} の二価炭化水素基、フッ素化された二価炭化水素基としては、炭素数1～20、特に1～15、とりわけ1～12のものが好ましく、上記アルキル基、フッ素化されたアルキル基のほか、フェニル基、ベンジル基等アリール基、アラールキル基やその水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換されたものが挙げられる。更に、 R^{10} 、 R^{12} は、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等のヘテロ原子を-O-、=O、-NH-、-NH₂、-NR-、-NR₂ (Rは炭素数1～6のアルキル基又はフェニル基)、-S-、-SO₂-等として含有してもよい。なおまた、 R^{10} 、 R^{12} は、互いに結合して環を形成してもよく、その場合には R^{10} と R^{12} で炭素数1～15のヘテロ原子を含んでもよい二価の炭化水素基であるが、この二価の炭化水素基としては、上記二価炭化水素基から水素原子を1個脱離した基を例示することができる。

【0014】次に、 R^4 、 R^8 で表される酸不安定基及び密着性基について説明する。まず、酸不安定基としては種々選定されるが、特に下記一般式(2)～(4)で示される基等であることが好ましい。

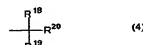
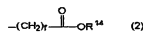
【0015】

【化5】

*環状のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-プロピル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、n-オクチル基等が例示でき、特に炭素数1～12、とりわけ炭素数1～10のものが好ましい。なお、フッ素化されたアルキル基は、上記アルキル基の水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換されたものであり、トリフルオロメチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピル基、1,1,2,2,3,3-ヘキサフルオロプロピル基、2,2,3,3-テトラフルオロプロピル基、4,4,5,5-テトラフルオロペンチル基等が挙げられる他、下記式で表されるような基も用いられる。

【0012】

【化4】



【0016】より好ましくは以下の通りである。式

(2)において、 R^{14} は炭素数4～20、好ましくは4～15の三級アルキル基を示し、 $0 \leq f \leq 10$ である。式(2)の具体例としては、tert-ブトキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニルメチル基、tert-アミロキシカルボニル基、1-エチルプロピルオキシカルボニル基、1-エチルシクロペンチルオキシカルボニル基、1-エチルシクロペンチルオキシカルボニルメチル基、1-エチル-2-シクロペンチルオキシカルボニル基、1-エチル-2-シクロペンチルオキシカルボニルメチル基、1-エトキシエトキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルメチル基等が例示できる。

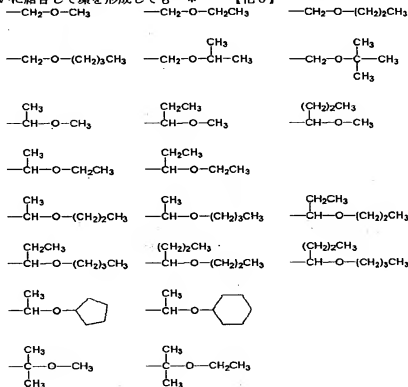
【0017】式(3)において、 R^{15} 、 R^{16} は水素原子又は炭素数1～18、好ましくは1～10の直鎖

状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、具体的にはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-エチルシクロヘキシル基、*n*-オクチル基等を例示できる。R¹⁷は炭素数1~20、好ましくは1~10の酸素原子等のヘテロ原子を含んでもよいアルキル基等の一価炭化水素基を示し、直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、これらの水素原子の一部が水酸基、アルコキシ基、オキソ基、アミノ基、アルキルアミノ基に置換されたものを挙

*よく、この場合、R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷は炭素数1~18、好ましくは1~10の酸素原子等のヘテロ原子を含んでもよいアルキレン基である。式(3)で示される置換基の具体例としては、環状のものとしては、テトラヒドロフラン-2-イル基、2-メチルテトラヒドロフラン-2-イル基、テトラヒドロピラン-2-イル基、2-メチルテトラヒドロピラン-2-イル基、直鎖状又は分岐状のものとしては具体的に下記の基が例示できる。このうち、エトキシエチル基、プロキシエチル基、エトキシプロピル基が好ましい。

【0018】

【化6】



【0019】式(4)において、R¹⁸、R¹⁹、R²⁰は、炭素数1~18、好ましくは1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、R¹⁵、R¹⁶と同様のものを挙げることができる。また、R¹⁸とR¹⁹、R¹⁸とR²⁰、R¹⁹とR²⁰とは互いに結合して環を形成してもよい。

【0020】式(4)に示される三級アルキル基としては、*tert*-ブチル基、トリエチルカルビル基、1-エチルノルボルニル基、1-メチルシクロヘキシル基、

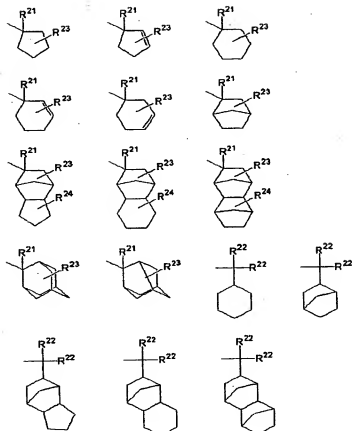
1-エチルシクロペンチル基、2-(2-メチル)アダマンチル基、2-(2-エチル)アダマンチル基、*tert*-アミル基、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-メチル-イソプロピル基、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-シクロヘキシル-イソプロピル基等を挙げることができる他、下記に示す基を具体的に挙げることができる。

【0021】

【化7】

(6)

9



(式中、R¹⁹は炭素数1～6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、R²⁰は炭素数2～6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、R²¹及びR²²は水素原子、炭素数1～6のヘテロ原子を含んでもよい一価炭化水素基、炭素数1～6のヘテロ原子を介してもよい一価炭化水素基を示す。この場合、ヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子を挙げることができ、-OH、-OR²³、-O-、-S-、-S(=O)-、-NH₂、-NHR²³、-N(R²³)₂、-NH-、-NR²³などの形態で含有又は介在することができる。R²³は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。)

【0022】R¹⁹の具体例としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、シクロプロピル基、シクロプロピルメチル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等を例示できる。R²⁰の具体例としては、エチル基、プロピル基、

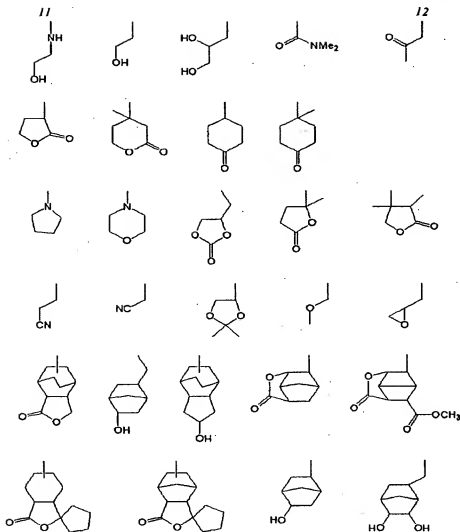
イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、シクロプロピル基、シクロプロピルメチル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等を例示できる。R²¹、R²²としては、水素原子の他には直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、ヒドロキシアルキル基、アルコキシ基、アルコキシアルキル基等が用いられ、その具体例としては、メチル基、ヒドロキシメチル基、エチル基、ヒドロキシエチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、メトキシ基、メトキシメチル基、エトキシ基、tert-ブトキシ基等を例示できる。

【0023】次に、R⁴、R⁸、R¹¹で表される密着性基について説明する。本発明で用いられる密着性基としては種々選定されるが、特に下記式で示される基等であることが好ましい。

【0024】

【化8】

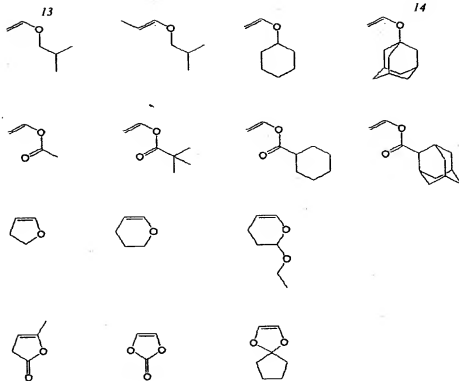
(7)



【0025】式(1c)で表されるモノマーの具体例と 30
しては、メチルビニルエーテル、エチルビニルエー
テル、n-ブチルビニルエーテル、tert-ブチルビ
ニルエーテル、2, 2, 2-トリフルオロエチルビニルエ
ーテル、3, 3, 3-トリフルオロプロピルビニルエー

テル、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソブ
ロピルビニルエーテルの他、下記のようなものが挙げら
れる。

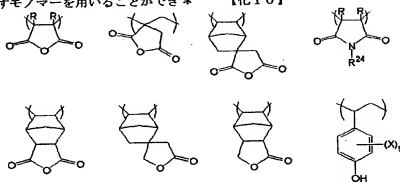
【0026】
【化9】



【0027】本発明の高分子化合物は、密着性基 R^4 、 R^8 だけでも十分な密着性を有するが、更に密着性を向上させる点から下式に示すモノマーを用いることができ*

*る。

【0028】
【化10】



(式中、 R は水素原子、フッ素原子、又は CF_3 を示し、 X はフッ素原子又は CF_3 を示す。 R^{24} は炭素数1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、 $0 \leq g \leq 4$ である。)

【0029】上記式(1a)、(1b)、(1c)において、 $0 < a < 1$ 、 $0 \leq b < 1$ 、 $0 < c < 1$ であり、 $0 < a + b + c \leq 1$ であるが、 $0.3 \leq a / (a + b + c) \leq 0.7$ 、好ましくは $0.35 \leq a / (a + b + c) \leq 0.6$ 、 $0 \leq b / (a + b + c) \leq 0.4$ 、好ましくは $0 \leq b / (a + b + c) \leq 0.2$ 、 $0.3 \leq c / (a + b + c) \leq 0.7$ 、好ましくは $0.35 \leq c / (a + b + c) \leq 0.6$ であることが望ましい。

【0030】この場合、単位(1a)において、 R^4 が酸不安定基である単位を $a1$ 、 R^4 が密着性基である単位を $a2$ 、 R^4 がフッ素化されたアルキル基等の酸不安

定基及び密着性基以外の基である単位を $a3$ とした場合(但し、 $a1 + a2 + a3 = a$)、 $0 \leq a1 / a \leq 1$ 、 $0 \leq a2 / a \leq 0.5$ 、好ましくは $0 \leq a2 / a \leq 0.3$ 、 $0 \leq a3 / a \leq 1$ 、好ましくは $0.4 \leq a3 / a \leq 1$ であることが望ましい。

【0031】また、単位(1b)において、 $b \neq 0$ の場合、 R^8 が酸不安定基である単位を $b1$ 、 R^8 が密着性基である単位を $b2$ 、 R^8 がフッ素化されたアルキル基等の酸不安定基及び密着性基以外の基である単位を $b3$ とした場合(但し、 $b1 + b2 + b3 = b$)、 $0.2 \leq b1 / b \leq 1$ 、好ましくは $0.5 \leq b1 / b \leq 1$ 、 $0.2 \leq b2 / b < 1$ 、好ましくは $0.5 \leq b2 / b \leq 1$ 、 $0 \leq b3 / b \leq 1$ であることが望ましい。

【0032】なお、上記式(1a)、(1b)、(1c)において、 $0.6 \leq a + b + c \leq 1$ 、好ましくは

15

0.7 ≤ a + b + c ≤ 1 であることが望ましいが、上記式 (1a)、(1b)、(1c) の単位に加えて上記密着性向上モノマーを含む場合、この単位を (Q) b とすると、0.6 ≤ (a + b + c) / (a + b + c + h) ≤ 1、好ましくは 0.7 ≤ (a + b + c) / (a + b + c + h) ≤ 1 であることが望ましい。

【0033】本発明の高分子化合物を合成する場合、上記式 (1a)、(1b)、(1c) の単位を形成するモノマー及び密着性向上モノマーを溶媒に溶解させ、触媒を添加して、場合によっては加熱又は冷却しながら重合反応を行う。重合反応は開始剤 (又は触媒) の種類、開始の方法 (光、熱、放射線、プラズマ等)、重合条件 (温度、圧力、濃度、溶媒、添加物) 等によっても支配される。本発明の高分子化合物の重合においては、A1BN等のラジカルによって重合が開始されるラジカル共重合、アルキルチウム等の触媒を用いたイオン重合 (アニオン重合) 等が一般的である。これらの重合はその常法に従って行うことができる。

【0034】ラジカル重合開始剤としては特に限定されるものではないが、例として、2, 2'-アゾビス (4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス (2, 4, 4-トリメチルペンタン) 等のアゾ系化合物、tert-ブチルパーオキシバレート、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、tert-ブチルパーオキシラウレート等の過酸化物系化合物、また水溶性開始剤としては過硫酸カリウムのような過硫酸塩、更には過硫酸カリウムや過酸化水素等の過酸化物と亜硫酸ナトリウムのような還元剤の組み合わせからなるレドックス系開始剤が例示される。重合開始剤の使用量は、種類、重合反応条件等に応じて適宜変更可能であるが、通常は重合させるべき単体全量に対して 0.001 ~ 5 重量%、特に 0.01 ~ 2 重量% が採用される。

【0035】また、重合反応においては重合溶媒を用いてもよい。重合溶媒としては重合反応を阻害しないものが好ましく、代表的なものとしては、酢酸エチル、酢酸n-ブチル等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、トルエン、キシレン、シクロヘキサン等の脂肪族又は芳香族炭化水素類、イソブチルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル等のアルコール類、ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶剤が使用できる。これらの溶剤は単独であるいは2種類以上を混合しても使用できる。また、ドデシルメルカプタンのような公知の分子量調整剤を併用してもよい。

【0036】重合反応の反応温度は重合開始剤の種類あるいは溶媒の沸点により適宜変更され、通常は 20 ~ 2

16

00℃ が好ましく、特に 50 ~ 140℃ が好ましい。かかる重合反応に用いる反応容器は特に限定されない。

【0037】このようにして得られる本発明にかかる重合体の溶液又は分散液から、媒質である有機溶媒又は水を除去する方法としては、公知の方法のいずれも利用できるが、例を挙げれば再沈澱濾過又は減圧下での加熱留出等の方法がある。

【0038】上記高分子化合物の重量平均分子量は 1, 000 ~ 1, 000, 000、特に 2, 000 ~ 100, 000 とすることが望ましい。

【0039】なお、本発明の高分子化合物は、レジスト材料、特に化学増幅型、とりわけ化学増幅ポジ型レジスト材料のベース樹脂として使用することができ、膜の力学物性、熱的物性、アルカリ可溶性、その他の物性を変え、他の高分子化合物を混合することもできる。その際、混合する高分子化合物の範囲は特に限定されないが、レジスト用の公知の高分子化合物等と任意の範囲で混合することができる。

【0040】本発明のレジスト材料は、本発明の高分子化合物をベース樹脂とする以外は公知の成分を用いて調製しうるが、特に化学増幅ポジ型レジスト材料は、

(A) 上記高分子化合物 (ベース樹脂)、(B) 有機溶剤、(C) 酸発生剤を含有することを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料を提供する。この場合、これらレジスト材料に、更に (D) 塩基性化合物、(E) 溶解阻

止剤を配合してもよい。

【0041】本発明で使用される (B) 成分の有機溶剤としては、ベース樹脂、酸発生剤、その他の添加剤等が溶解可能であればいずれでもよい。このような有機溶剤としては、例えばシクロヘキサノール、メチル-2-ノ-アミルケトン等のケトン類、3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール等のアルコール類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、ビルビン酸エチル、酢酸n-ブチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸tert-ブチル、プロピオン酸tert-ブチル、プロピレングリコールモノtert-ブチルエーテルアセテート等のエステル類が挙げられる。

【0042】また、フッ素化された有機溶媒も用いることができる。具体的に例示すると、2-フルオロアニソール、3-フルオロアニソール、4-フルオロアニソール、2, 3-ジフルオロアニソール、2, 4-ジフルオ

17

ロアニソール、2, 5-ジフルオロアニソール、5, 8-ジフルオロ-1, 4-ベンゾキシサン、2, 3-ジフルオロベンジルアルコール、1, 3-ジフルオロ-2-プロパノール、2', 4'-ジフルオロプロピオフェノン、2, 4-ジフルオロトルエン、トリフルオロアセトアルデヒドエチルヘミアセテール、トリフルオロアセトアミド、トリフルオロエタノール、2, 2, 2-トリフルオロエチルブチレート、エチルヘプタフルオロブチレート、エチルヘプタフルオロブチルアセテート、エチルヘキサフルオログルタリルメチル、エチル-3-ヒドロキシ-4, 4, 4-トリフルオロブチレート、エチル-2-メチル-4, 4, 4-トリフルオロアセトアセテート、エチルペンタフルオロベンゾエート、エチルペンタフルオロプロピオネート、エチルペンタフルオロプロピニルアセテート、エチルパーフルオロオクタノエート、エチル-4, 4, 4-トリフルオロアセトアセテート、エチル-4, 4, 4-トリフルオロブチレート、エチル-4, 4, 4-トリフルオロクロトネート、エチルトリフルオロスルホネート、エチル-3- (トリフルオロメチル) ブチレート、エチルトリフルオロビペレート、sec-エチルトリフルオロアセテート、フルオロシクロヘキサン、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロ-1-ブタノール、1, 1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘプタフルオロ-7, 7-ジメチル-4, 6-オクタジエン、1, 1, 1, 3, 3, 4, 4, 5-ヘプタフルオロペンタン-2, 4-ジオン、3, 3, 4, 4, 4, 5, 5-ヘプタフルオロ-2-ペンタノール、3, 3, 4, 4, 4, 5, 5-ヘプタフルオロ-2-ペンタノン、イソプロピル4, 4, 4-トリフルオロアセトアセテート、メチルパーフルオロデカノエート、メチルパーフルオロ (2-メチル-3-オキサヘキサノエート)、メチルパーフルオロノナノエート、メチルパーフルオロオクタノエート、メチル-2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロピオネート、メチルトリフルオロアセトアセテート、メチルトリフルオロアセトアセテート、1, 1, 1, 2, 2, 6, 6-オクタフルオロ-2, 4-ヘキサジエン、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロ-1-ペンタノール、1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロ-1-デカノール、パーフルオロ (2, 5-ジメチル-3, 6-ジオキサニオニウム) 酸メチルエステル、2H-パーフルオロ-5-メチル-3, 6-ジオキサニオン、1H, 1H, 2H, 3H, 3H-パーフルオロノナン-1, 2-ジオール、1H, 1H, 9H-パーフルオロ-1-ノナノール、1H, 1H-パーフルオロオクタノール、1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロオクタノール、2H-パーフルオロ-5, 8, 11, 14-テトラメチル-3, 6, 9, 12, 15-ペンタオキサオクタデカン、パーフルオロトリブチルアミン、パーフルオロトリヘキシルアミン、パーフルオロ-2, 5, 8-トリメチル-3, 6,

18

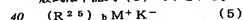
9-トリオキサドデカン酸メチルエステル、パーフルオロトリブチルアミン、パーフルオロトリブチルアミン、1H, 1H, 2H, 3H, 3H-パーフルオロウンデカン-1, 2-ジオール、トリフルオロブタノール、1, 1, 1-トリフルオロ-5-メチル-2, 4-ヘキサジエン、1, 1, 1-トリフルオロ-2-プロパノール、3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロパノール、1, 1, 1-トリフルオロ-2-プロピルアセテート、パーフルオロ (ブチルテトラヒドロフラン)、パーフルオロデカリン、パーフルオロ (1, 2-ジメチルシクロヘキサン)、パーフルオロ (1, 3-ジメチルシクロヘキサン)、プロピレングリコールトリフルオロメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルトリフルオロメチルアセテート、トリフルオロメチル酢酸ブチル、3-トリフルオロメチルキシプロピオン酸メチル、パーフルオロシクロヘキサノン、プロピレングリコールトリフルオロメチルエーテル、トリフルオロ酢酸ブチル、1, 1, 1-トリフルオロ-5, 5-ジメチル-2, 4-ヘキサジエン等が挙げられる。

【0043】これらの溶媒は1種を単独で又は2種以上を混合して使用することもできるが、これらに限定されるものではない。本発明では、これらの有機溶剤の中でもレジスト成分中の酸発生剤の溶解性が最も優れているジエチレングリコールジメチルエーテルや1-エトキシ-2-プロパノールの他、安全溶媒であるプロピレングリコールモノメチルアセテート及びその混合溶媒が好ましく使用される。

【0044】本発明で用いられる溶媒は、ベース樹脂100部に対して300~10,000部が好ましく、更に好ましくは500~5,000部であることが望ましい。

【0045】(C)成分の酸発生剤としては、下記一般式(5)のオニウム塩、式(6)のジソルホン誘導体、式(7)のグリオキシム誘導体、β-ケトスルホン酸誘導体、ジスルホン誘導体、ニトロベンジルスルホネート誘導体、スルホン酸エステル誘導体、イミドイルスルホネート誘導体等が挙げられる。

【0046】酸発生剤として用いられるオニウム塩の一般式は下記式(5)で示される。



(式中、 R^{2+} はそれぞれ炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアシル基、炭素数6~20のアリール基、又は炭素数7~12のアラルキル基を示し、 M^+ はヨドニウム、スルホニウムを表し、 K^- は非求核性対向イオンを表し、 n は2又は3である。)

【0047】 R^{2+} のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、2-オキシシクロペンチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。アリール基としては、フェニル基、p-メトキシフェニル基、m-メトキシフェニル基、o-

19

ーメトキシフェニル基、エトキシフェニル基、p-tert-ブトキシフェニル基、m-tert-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基等が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。K⁻の非求核性対向イオンとしては塩化物イオン、臭化物イオン等のハライドイオン、トリフレート、1, 1, 1-トリフルオロエタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート等のフルオロアルキルスルホネート、トシレート、ペンゼンスルホネート、4-フルオロペンゼンスルホネート、1, 2, 3, 4, 5-ペンタフルオロペンゼンスルホネート等のアリールスルホネート、メシレート、ブタンスルホネート等のアルキルスルホネートが挙げられる。

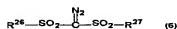
【0048】オニウム塩の具体例としては、トリフルオロメタンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、p-トルエンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ビス(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ビス(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、ブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリメチルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリメチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリナフチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、ト

20

リフルオロメタンスルホン酸(2-ノルボニル)メチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、エチレンビス[メチル(2-オキソシクロペンチル)スルホニウム]トリフルオロメタンスルホネート、1, 2-ナフチルカルボニルメチルテトラヒドロチオフェニウムトリフレート等が挙げられる。

【0049】次に、ジアゾメタン誘導体は下記式(6)で示される。

【化11】



(式中、R²⁶、R²⁷は炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6~12のアリール基又はハロゲン化アリール基又は炭素数7~12のアラルキル基を示す。)

【0050】R²⁶、R²⁷のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アミル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボニル基、アダマンチル基等が挙げられる。ハロゲン化アルキル基としてはトリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、2, 2, 2-トリクロロエチル基、ノナフルオロブチル基等が挙げられる。アリール基としてはフェニル基、p-メトキシフェニル基、m-メトキシフェニル基、o-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、p-tert-ブトキシフェニル基、m-tert-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基が挙げられる。ハロゲン化アリール基としてはフルオロフェニル基、クロロフェニル基、1, 2, 3, 4, 5-ペンタフルオロフェニル基等が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

【0051】ジアゾメタン誘導体の具体例としては、ビス(ベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トリエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(キシレンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロペンチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(i-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(sec-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-プロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(i-プロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-アミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソアミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(sec-アミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-アミルスルホニル)ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、1-シクロ

22

【0052】また、グリオキシム誘導体は下記式(7)で示される。

$$R^{28}-SO_2-O-N=C(R^{29})C(R^{30})=N-O-SO_2-R^{28} \quad (7)$$

【0053】 $R^{28} \sim R^{30}$ のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、ハロゲン化アリール基、アラキル基としては、 R^{26} 、 R^{27} で説明したものと同様の基が挙げられる。なお、 R^{29} 、 R^{30} のアルキレン基としてはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキセン基等が挙げられる。

10

【0055】その他に用いられる酸発生剤としては、例えば、2-シクロヘキシルカルボニル-2-（p-トルエンシルホン）プロパン、2-イソプロピルカルボニル-2-（p-トルエンシルホン）プロパン等のβ-ケトシルホン誘導体、ジフェニルジシルボン、ジシクロヘキシルジシルボン等のジシルボン誘導体、p-トルエンシルホン酸2, 6-ジニトロベンジル、p-トルエンシルホン酸2, 4-ジニトロベンジル等のニトロベンジシルボン酸エステル誘導体、1, 2, 3-トリス（メタンスルホニオキシ）ベンゼン、1, 2, 3-トリス（トリフルオロメタンスルホニオキシ）ベンゼン、1, 2, 3-トリス（p-トルエンシルホンシルオキシ）ベンゼン等のスルホン酸エステル誘導体、フタルイミドイリブトリリフレート、フタルイミドイリブトリシレート、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミドイリブトリリフレート、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミドイリブトリシレート、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミドイリブ- α -ブチルトリフラスホネート等のイミドイリブスルホネート誘導体等が挙げられる。

【0056】以上記載した酸発生剤のうち、トリフルオ
 ロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフ
 ルオロメタンスルホン酸（*p*-*tert*-ブトキシフェ
 ニル）ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンス
 ルホン酸トリス（*p*-*tert*-ブトキシフェニル）ス
 ルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸（*p*-*tert*-ブ
 トキシフェニル）ジフェニルスルホニウム、*p*-トル
 エンスルホン酸トリス（*p*-*tert*-ブトキシフェ
 ニル）スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリ
 ナフチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸
 シクロヘキシルメチル（2-オキシソシクロヘキシル）
 スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸（2-ノ
 ルボニル）メチル（2-オキシソシクロヘキシル）スル
 ホニウム、1, 2-ナフチルカルボニルメチルテトラヒド
 ロチオフェニウム・トリフレート等のオニウム塩、ビス
 （ベンゼンスルホニル）ジアゾメタン、ビス（*p*-トル
 エンスルホニル）ジアゾメタン、ビス（シクロヘキシル
 スルホニル）ジアゾメタン、ビス（*n*-プロピルスルホ
 ニル）ジアゾメタン、ビス（イソブチルスルホニル）ジ
 アゾメタン、ビス（*sec*-ブチルスルホニル）ジアゾ
 メタン、ビス（*n*-プロピルスルホニル）ジアゾメ
 タン、ビス（イソブチルスルホニル）ジアゾメタン、
 ビス（*tert*-ブチルスルホニル）ジアゾメタン等のジア
 ザメタン誘導体、ビス-*O*-（*p*-トルエン
 スルホニル）- α -ジメチルグリオキシム、ビス-*O*-（*n*-ブ

- 12 -

タンスルホニル) - α -ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体が好ましく用いられる。なお、上記酸発生剤は1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。オニウム塩は矩形的向上効果に優れ、ジアゾメタン誘導体及びグリオキシム誘導体は定在波減効果に優れるため、両者を組み合わせることによりプロファイルの微調整を行うことが可能である。

【0057】酸発生剤の添加量は、ベース樹脂100部(重量部、以下同様)に対して0.2~15部が好ましく、0.2部より少ないと露光時の酸発生量が少なく、感度及び解像性が悪い場合があり、15部より多いと透明性が低くなり解像性が低下する場合がある。

【0058】(D)成分の塩基性化合物は、酸発生剤より発生する酸がレジスト膜中に拡散する際の拡散速度を抑制することができる化合物が適している。このような塩基性化合物の配合により、レジスト膜中の酸の拡散速度が抑制されて解像度が向上し、露光後の感度変化を抑制したり、基板や環境依存性を少なくし、露光余裕度やパターンプロファイル等を向上させることができる(特開平5-232706号、同5-249683号、同5-158239号、同5-249662号、同5-257282号、同5-289322号、同5-289340号公報等記載)。

【0059】このような塩基性化合物としては、アンモニウム、第一級、第二級、第三級の脂肪族アミン類、混成アミン類、芳香族アミン類、複素環アミン類、カルボキシ基を有する含窒素化合物、スルホニル基を有する含窒素化合物、水酸基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体等が挙げられる。

【0060】第一級の脂肪族アミン類の具体例としては、メチルアミン、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、イソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、イソブチルアミン、*sec*-ブチルアミン、*tert*-ブチルアミン、ペンチルアミン、*tert*-アミルアミン、シクロペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、セチルアミン、メチレンジアミン、エチレンジアミン、テトラエチレンペンタミン等が例示される。

【0061】第二級の脂肪族アミン類の具体例としては、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ-*sec*-ブチルアミン、ジペンチルアミン、ジシクロペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、ジドデシルアミン、ジセチルアミン、*N*、*N*-ジメチルメチレンジアミン、*N*、*N*-ジメチルエチレンジアミン、*N*、*N*-ジメチルテトラエチレンペンタミン等が

例示される。

【0062】第三級の脂肪族アミン類の具体例としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-*n*-プロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリ-*n*-ブチルアミン、トリイソブチルアミン、トリ-*sec*-ブチルアミン、トリペンチルアミン、トリシクロペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、トリドデシルアミン、トリセチルアミン、*N*、*N*、*N*'、*N*'-テトラメチルメチレンジアミン、*N*、*N*、*N*'、*N*'-テトラメチルエチレンジアミン、*N*、*N*、*N*'、*N*'-テトラメチルテトラエチレンペンタミン等が例示される。

【0063】混成アミン類の具体例としては、例えばジメチルエチルアミン、メチルエチルプロピルアミン、ペンシルアミン、フェニルアミン、ベンジルメチルアミン等が例示される。

【0064】芳香族アミン類の具体例としては、アニリン、*N*-メチルアニリン、*N*-エチルアニリン、*N*-プロピルアニリン、*N*、*N*-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、エチルアニリン、プロピルアニリン、トリメチルアニリン、2-ニトロアニリン、3-ニトロアニリン、4-ニトロアニリン、2,4-ジニトロアニリン、2,6-ジニトロアニリン、3,5-ジニトロアニリン、*N*、*N*-ジメチルトルイジン等のアニリン誘導体や、ジフェニル(*p*-トリル)アミン、メチルジフェニルアミン、トリフェニルアミン、フェニレンジアミン、ナフチルアミン、ジアミノナフタレン等が例示される。

【0065】複素環アミン類の具体例としては、ピロール、2H-ピロール、1-メチルピロール、2,4-ジメチルピロール、2,5-ジメチルピロール、*N*-メチルピロール等のピロール誘導体、オキサゾール、イソキサゾール等のオキサゾール誘導体、チアゾール、イソチアゾール等のチアゾール誘導体、イミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール等のイミダゾール誘導体、ピラゾール誘導体、フラザン誘導体、ピロリジン、2-メチル-1-ピロリジン等のピロリジン誘導体、ピロリジン、*N*-メチルピロリジン、ピロリジノン、*N*-メチルピロリドン等のピロリジン誘導体、イミダゾリジン誘導体、イミダゾリジン誘導体、ビリジン、メチルビリジン、エチルビリジン、プロピルビリジン、ブチルビリジン、4-(1-ブチルベンチル)ビリジン、ジメチルビリジン、トリメチルビリジン、トリエチルビリジン、フェニルビリジン、3-メチル-2-フェニルビリジン、4-*tert*-ブチルビリジン、ジフェニルビリジン、ベンジルビリジン、メトキシビリジン、ブトキシビリジン、ジメトキシビリジン、1-メチル-2-ビリジン、4-ピロリジノビリジン、1-メチル-4-フェニルビリジン、2-(1-エチル

プロピル) ビリジン、アミノビリジン、ジメチルアミノビリジン等のビリジン誘導体、ピラジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾリジン誘導体、ピベリジン誘導体、ピペラジン誘導体、モルホリン誘導体、インドール誘導体、イソインドール誘導体、1H-インダゾール誘導体、インドリン誘導体、キノリン、3-キノリンカルボニトリル等のキノリン誘導体、イソキノリン誘導体、シンノリン誘導体、キナゾリン誘導体、キノキサリン誘導体、フタラジン誘導体、プリン誘導体、プテリジン誘導体、カルバゾール誘導体、フェナントリジン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、1, 10-フェナントリジン誘導体、アデニン誘導体、アデノシン誘導体、グアニン誘導体、グアノシン誘導体、ウラシル誘導体、ウリジン誘導体等が例示される。

【0066】カルボキシル基を有する含窒素化合物の具体例としては、アミノ安息香酸、インドールカルボン酸、ニコチン酸の他、アラニン、アルギニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、グリシン、ヒスチジン、イソロイシン、グリシロイシン、ロイシン、メチオニン、フェニルアラニン、スレオニン、リジン、3-アミノピラジン-2-カルボン酸、メトキシアラニン等のアミノ酸誘導体が例示される。

【0067】スルホン基を有する含窒素化合物の具体例としては、3-ビリジンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸ビリジニウム等が例示される。

【0068】水酸基、ヒドロキシフェニル基を含有する含窒素化合物及びアルコール性含窒素化合物の具体例としては、2-ヒドロキシビリジン、アミノクレゾール、2, 4-キノリンジオール、3-インドールメタノール、ヒドレート、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N, N-ジエチルエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、2, 2'-イミノジエタノール、2-アミノエタノール、3-アミノ-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、4-(2-ヒドロキシエチル) モルホリン、2-(2-ヒドロキシエチル) ビリジン、1-(2-ヒドロキシエチル) ピペラジン、1-[2-(2-ヒドロキシエトキシ) エチル] ピペラジン、ピベリジンエタノール、1-(2-ヒドロキシエチル) ピロリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)-2-エチルピロリジン、3-ピベリジノ-1, 2-プロパンジオール、3-ピベリジノ-1, 2-プロパンジオール、8-ヒドロキシエタノール、3-クイスクリジノール、3-トリオパノール、1-メチル-2-ピロリジンエタノール、1-アジリジンエタノール、N-(2-ヒドロキシエチル) フタルイミド、N-(2-ヒドロキシエチル) イソニコチンアミド等が例示される。

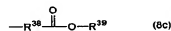
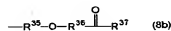
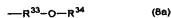
【0069】アミド誘導体の具体例としては、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド等が例示される。

【0070】イミド誘導体の具体例としては、フタルイミド、サクシニミド、マレイミド等が例示される。

【0071】更に下記一般式(8)で示される塩基性化合物から選ばれる1種又は2種以上を添加することもできる。

【0072】

【化13】



(式中、i=1, 2, 3である。側鎖R³¹は同一でも異なってもよく、互いに結合して環を形成することもでき、上記一般式(8a)、(8b)及び(8c)で表すことができる。側鎖R³²は同一又は異なる、水素原子もしくは直鎖状、分枝状又は環状の炭素数1~20のアルキル基を示し、エーテル基もしくはヒドロキシ基を含んでもよい。R³³、R³⁴、R³⁵は炭素数1~4の直鎖状、分枝状のアルキレン基であり、R³⁶、R³⁷は水素原子、炭素数1~20の直鎖状、分枝状、環状のアルキル基であり、ヒドロキシ基、エーテル基、エステル基、ラクトン環を1あるいは複数含んでもよい。R³⁸は単結合、炭素数1~4の直鎖状、分枝状のアルキレン基であり、R³⁹は炭素数1~20の直鎖状、分枝状、環状のアルキル基であり、ヒドロキシ基、エーテル基、エステル基、ラクトン環を1あるいは複数含んでもよい。)

【0073】上記一般式(8)で表される化合物は具体的に下記に例示される。トリス(2-メトキシエトキシエチル)アミン、トリス[2-(2-メトキシエトキシ)エチル]アミン、トリス[2-(2-メトキシエトキシエトキシ)エチル]アミン、トリス[2-(1-エトキシプロポキシ)エチル]アミン、トリス[2-(2-(2-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ)エトキシ)エチル]アミン、トリス[2-(1-エトキシエトキシ)エチル]アミン、トリス[2-(1-エトキシプロポキシ)エチル]アミン、トリス[2-(2-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ)エチル]アミン、4, 7, 13, 16, 21, 24-ヘキサオキサ-1, 10-ジアザビシクロ[8. 8. 8]ヘキサコサン、4, 7, 13, 18-テトラオキサ-1, 10-ジアザビシクロ[8. 5. 5]エイコサン、1, 4, 1

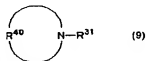
0, 13-テトラオキサ-7, 16-ジアザビシクロオクタデカン、1-アザ-12-クラウン-4、1-アザ-15-クラウン-5、1-アザ-18-クラウン-6、トリス (2-フォルミルオキシエチル) アミン、トリス (2-ホルミルオキシエチル) アミン、トリス (2-アセトキシエチル) アミン、トリス (2-プロピオニルオキシエチル) アミン、トリス (2-ブチルオキシエチル) アミン、トリス (2-イソブチルオキシエチル) アミン、トリス (2-パレリルオキシエチル) アミン、トリス (2-ビバロイルオキシエチル) アミン、N, N-ビス (2-アセトキシエチル) 2- (アセトキシアセトキシ) エチルアミン、トリス (2-メトキシカルボニルオキシエチル) アミン、トリス (2-tert-ブトキシカルボニルオキシエチル) アミン、トリス [2- (2-オキソプロポキシ) エチル] アミン、トリス [2- (メトキシカルボニルメチル) オキシエチル] アミン、トリス [2- (tert-ブトキシカルボニルメチルオキシ) エチル] アミン、トリス [2- (シクロヘキシルオキシカルボニルメチルオキシ) エチル] アミン、トリス (2-メトキシカルボニルエチル) アミン、トリス (2-エトキシカルボニルエチル) アミン、N, N-ビス (2-ヒドロキシエチル) 2- (メトキシカルボニル) エチルアミン、N, N-ビス (2-アセトキシエチル) 2- (メトキシカルボニル) エチルアミン、N, N-ビス (2-アセトキシエチル) 2- (エトキシカルボニル) エチルアミン、N, N-ビス (2-ヒドロキシエチル) 2- (2-メトキシエトキシカルボニル) エチルアミン、N, N-ビス (2-アセトキシエチル) 2- (2-メトキシエトキシカルボニル) エチルアミン、N, N-ビス (2-ヒドロキシエチル) 2- (2-ヒドロキシエトキシカルボニル) エチルアミン、N, N-ビス (2-アセトキシエチル) 2- (2-アセトキシエトキシカルボニル) エチルアミン、N, N-ビス (2-ヒドロキシエチル) 2- [(メトキシカルボニル) メトキシカルボニル] エチルアミン、N, N-ビス (2-ヒドロキシエチル) 2- (2-オキソプロポキシカルボニル) エチルアミン、N, N-ビス (2-アセトキシエチル) 2- (2-オキソプロポキシカルボニル) エチルアミン、N, N-ビス (2-ヒドロキシエチル) 2- (テトラヒドロフルフリルオキシカルボニル) エチルアミン、N, N-ビス (2-アセトキシエチル) 2- (テトラヒドロフルフリルオキシカルボニル) エチルアミン、N, N-ビス (2-ヒドロキシエチル) 2- [(2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル) オキシカルボニル] エチルアミン、N, N-ビス (2-アセトキシエチル) 2- [(2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル) オキシカルボニル] エ

チルアミン、N, N-ビス (2-ヒドロキシエチル) 2- (4-ヒドロキシプロピルカルボニル) エチルアミン、N, N-ビス (2-ホルミルオキシエチル) 2- (4-ホルミルオキシプロピルカルボニル) エチルアミン、N, N-ビス (2-ホルミルオキシエチル) 2- (2-ホルミルオキシエトキシカルボニル) エチルアミン、N, N-ビス (2-メトキシエチル) 2- (メトキシカルボニル) エチルアミン、N- (2-ヒドロキシエチル) ビス [2- (メトキシカルボニル) エチル] アミン、N- (2-アセトキシエチル) ビス [2- (メトキシカルボニル) エチル] アミン、N- (2-ヒドロキシエチル) ビス [2- (エトキシカルボニル) エチル] アミン、N- (2-アセトキシエチル) ビス [2- (エトキシカルボニル) エチル] アミン、N- (3-ヒドロキシ-1-プロピル) ビス [2- (メトキシカルボニル) エチル] アミン、N- (3-アセトキシ-1-プロピル) ビス [2- (メトキシカルボニル) エチル] アミン、N- (2-メトキシエチル) ビス [2- (メトキシカルボニル) エチル] アミン、N-ブチルビス [2- (メトキシカルボニル) エチル] アミン、N-ブチルビス [2- (2-メトキシエトキシカルボニル) エチル] アミン、N-エチルビス (2-アセトキシエチル) アミン、N-エチルビス (2-ヒドロキシエチル) アミン、N-エチルビス [2- (tert-ブトキシカルボニルオキシ) エチル] アミン、トリス (メトキシカルボニルメチル) アミン、トリス (エトキシカルボニルメチル) アミン、N-ブチルビス (メトキシカルボニルメチル) アミン、N-ヘキシルビス (メトキシカルボニルメチル) アミン、β- (ジエチルアミノ) -δ-パレララクトンを例示できるが、これらに制限されない。

【0074】更に下記一般式 (9) に示される環状構造を持つ塩基性化合物の1種あるいは2種以上を添加することもできる。

【0075】

【化14】



(式中、R³¹は前述の通り、R⁴⁰は炭素数2~20の直鎖状、分岐状のアルキレン基であり、カルボニル基、エーテル基、エステル基、スルフィドを1個あるいは複数個含んでもよい。)

【0076】上記一般式 (9) で表される塩基を具体的に例示すると、1- [2- (メトキシメトキシ) エチル] ピロリジン、1- [2- (メトキシメトキシ) エチル] ビペリジン、4- [2- (メトキシメトキシ) エチル]

29

③ モルホリ、1- [2- [(2-メトキシエトキシ) メトキシ] エチル] ビロリジン、1- [2- [(2-メトキシエトキシ) メトキシ] エチル] ペビリジン、4- [2- [(2-メトキシエトキシ) メトキシ] エチル] モルホリン、酢酸2- (1-ビロリジニル) エチル、酢酸2-ペビリジノエチル、酢酸2-モルホリノエチル、酸2- (1-ビロリジニル) エチル、プロピオン酸2-ペビリジノエチル、アセトキシ酢酸2-モルホリノエチル、メトキシ酢酸2- (1-ビロリジニル) エチル、4- [2- (メトキシカルボニルオキシ) エチル] モルホリ、1- [2- (1-アトキシカルボニルオキシ) エチル] ビロリジン、4- [2- (2-メトキシエトキシカルボニルオキシ) エチル] モルホリン、3- (1-ビロリジニル) プロピオン酸メチル、3-ペビリジノプロピオン酸メチル、3-モルホリノプロピオン酸メチル、3- (チオモルホリノ) プロピオン酸メチル、2-メチル-3- (1-ビロリジニル) プロピオン酸メチル、3-モルホリノプロピオン酸エチル、3-ペビリジノプロピオン酸メトキシカルボニルメチル、3- (1-ビロリジニル) プロピオン酸2-ヒドロキシエチル、3-モルホリノプロピオン酸2-アセトキシエチル、3- (1-ビロリジニル) プロピオン酸2-オキシテトラヒドロフラン-3-イル、3-モルホリノプロピオン酸テトラヒドロフルフリル、3-ペビリジノプロピオン酸グリジル、3-モルホリノプロピオン酸2-メトキシエチル、3- (1-ビロリジニル) プロピオン酸2- (2-メトキシエトキシ) エチル、3-モルホリノプロピオン酸β-ヒドロキシ、3-ペビリジノプロピオン酸シクロヘキシル、α- (1-ビロリジニル) メチル-γ-ブチロラクトン、β-ペビリジノ-γ-ブチロラクトン、β-モルホリノ-δ-バレロラクトン、1-ビロリジン酢酸メチル、ペビリジノ酢酸メチル、モルホリノ酢酸メチル、チオモルホリノ酢酸メチル、1-ビロリジニル酢酸エチル、モルホリノ酢酸2-メトキシエチルで挙げることができる。

【0077】更に、下記一般式(10)～(14)で表されるシアノ基を含む塩基性化合物を添加することができる。

[0 0 7 8]

【化 15】

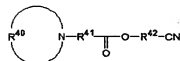
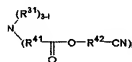
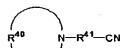
10

20

30

40

50



(式中、 R^{31} 、 R^{40} 、 i は前述の通り、 R^{41} 、 R^{42} は同一又は異種の炭素数1~4の直鎖状、分岐状のアルキレン基である。)

【0079】シアノ基を含む塩基は、具体的には3-
(ジエチルアミノ)プロピオノニトリル、N、N-ビス
(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピオノニ
トリル、N、N-ビス(2-アセトキシエチル)-3-ア
ミノプロピオニトリル、N、N-ビス(2-ホルミル
オキシエチル)-3-アミノプロピオニトリル、N、
N-ビス(2-メトキシエチル)-3-アミノプロピ
オニトリル、N、N-ビス[2-(メトキシメトキシ)
エチル]-3-アミノプロピオニトリル、N-(2-シ
アノエチル)-N-(2-メトキシエチル)-3-ア
ミノプロピオン酸メチル、N-(2-シアノエチル)-
N-(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピオン
酸メチル、N-(2-アセトキシエチル)-N-(2-シ
アノエチル)-3-アミノプロピオン酸メチル、N-
(2-シアノエチル)-N-エチル-3-アミノプロ
ピオニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-(2-ヒ
ドロキシエチル)-3-アミノプロピオニトリル、
N-(2-アセトキシエチル)-N-(2-シアノエチ
ル)-3-アミノプロピオニトリル、N-(2-シア
ノエチル)-N-(2-ホルミルオキシエチル)-3-ア
ミノプロピオニトリル、N-(2-シアノエチル)-
N-(2-メトキシエチル)-3-アミノプロピ
オニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-[2-(メ
トキシメトキシ)エチル]-3-アミノプロピ
オニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-(3-ヒ
ドロキシ-1-プロピル)-3-アミノプロピ
オニトリル、N-(3-アセトキシ-1-プロピル)-N-(2-シ
アノエチル)-3-アミノプロピオニトリル、N-
(2-シアノエチル)-N-(3-ホルミルオキシ-1-
プロピル)-3-アミノプロピオニトリル、N-

10

20 エチリデン)ビスフェノール、[1, 1'-ビフェニル

50

40

1' - ビフェニル) - 4, 4' - テー t e r t - ノド

33

シカルボンル、4, 4' - [2, 2 - 2トリフルオ
 ロー1 - (トリフルオロメチル) エチリデン] ビスフェ
 ノール - 4, 4' - ジ - tert - ブトキシカルボニ
 ル、ビス (4 - (2' - テトラヒドロビラニルオキシ)
 フェニル) メタン、ビス (4 - (2' - テトラヒドロ
 ラニルオキシ) フェニル) メタン、ビス (4 - tert -
 ブトキシフェニル) メタン、ビス (4 - tert - ブ
 トキシカルボニルオキシフェニル) メタン、ビス (4 -
 tert - ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)
 メタン、ビス (4 - (1' - エトキシエトキシ) フェ
 ニル) メタン、ビス (4 - (1' - エトキシプロピルオキ
 シ) フェニル) メタン、2, 2 - ビス (4' - (2' -
 - テトラヒドロビラニルオキシ)) プロパン、2, 2 -
 ビス (4' - (2' - テトラヒドロフアニルオキシ)
 フェニル) プロパン、2, 2 - ビス (4' - tert -
 ブトキシフェニル) プロパン、2, 2 - ビス (4' - t
 ert - ブトキシカルボニルオキシフェニル) プロパ
 ン、2, 2 - ビス (4 - tert - ブトキシカルボニル
 メチルオキシフェニル) プロパン、2, 2 - ビス (4'
 - (1' - エトキシエトキシ) フェニル) プロパン、
 2, 2 - ビス (4' - (1' - エトキシプロピルオキ
 シ) フェニル) プロパン、4, 4 - ビス (4' -
 (2' - テトラヒドロビラニルオキシ) フェニル) 吉
 草酸 tert - ブチル、4, 4 - ビス (4' - (2' -
 - テトラヒドロフアニルオキシ) フェニル) 吉草酸 te
 rt - ブチル、4, 4 - ビス (4' - tert - ブトキシ
 フェニル) 吉草酸 tert - ブチル、4, 4 - ビス
 (4 - tert - ブトキシカルボニルオキシフェニル)
 吉草酸 tert - ブチル、4, 4 - ビス (4' - tert
 - ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル) 吉草酸
 tert - ブチル、4, 4 - ビス (4' - (1' - エ
 トキシエトキシ) フェニル) 吉草酸 tert - ブチル、
 4, 4 - ビス (4' - (1' - エトキシプロピルオキ
 シ) フェニル) 吉草酸 tert - ブチル、トリス (4 -
 (2' - テトラヒドロビラニルオキシ) フェニル) メタ
 ン、トリス (4 - (2' - テトラヒドロフアニルオキ
 シ) フェニル) メタン、トリス (4 - tert - ブトキ
 シフェニル) メタン、トリス (4 - tert - ブトキシ
 カルボニルオキシフェニル) メタン、トリス (4 - t
 ert - ブトキシカルボニルオキシメチルフェニル) メタ
 ン、トリス (4 - (1' - エトキシエトキシ) フェ
 ニル) メタン、トリス (4 - (1' - エトキシプロピルオ
 キシ) フェニル) メタン、1, 1, 2 - トリス (4' -
 (2' - テトラヒドロビラニルオキシ) フェニル) エ
 タン、1, 1, 2 - トリス (4' - (2' - テトラヒ
 ドロフアニルオキシ) フェニル) エタン、1, 1, 2 -
 トリス (4' - tert - ブトキシフェニル) エタン、
 1, 1, 2 - トリス (4' - tert - ブトキシカルボ
 ニルオキシフェニル) エタン、1, 1, 2 - トリス
 (4' - tert - ブトキシカルボニルメチルオキシフ

34

エニル) エタン、1, 1, 2 - トリス (4' - (1' -
 エトキシエトキシ) フェニル) エタン、1, 1, 2 - ト
 リス (4' - (1' - エトキシプロピルオキシ) フェ
 ニル) エタン、2 - トリフルオロメチルペンゼンカルボ
 酸 1, 1 - tert - ブチル、2 - トリフルオロメチ
 シクロヘキサンカルボン酸 tert - ブチル、デカヒ
 ドロナフタレン - 2, 6 - ジカルボン酸 tert - ブ
 チル、コール酸 tert - ブチル、デオキシコール酸 te
 rt - ブチル、アダマンタンカルボン酸 tert - ブ
 チル、アダマンタン酢酸 tert - ブチル、1, 1' -
 シクロヘキシル - 3, 3', 4, 4' - テトラカルボン
 酸テトラ tert - ブチル等が挙げられる。

【0084】本発明のレジスト材料における溶解阻止
 剤の添加量としては、全ベース樹脂100部に対して2
 0部以下、好ましくは15部以下である。20部より多
 いとモノマー成分が増えるためレジスト材料の耐熱性
 が低下する。

【0085】本発明のレジスト材料には、上記成分以外
 に任意成分として塗布性を向上させるために慣用されて
 いる界面活性剤を添加することができる。なお、任意成
 分の添加量は、本発明の効果を妨げない範囲で通常量と
 することができる。

【0086】ここで、界面活性剤としては非イオン性の
 ものが好ましく、パーフルオロアルキルポリオキシエチ
 レンエタノール、フッ素化アルキルエステル、パーフル
 オロアルキルアミンオキサイド、パーフルオロアルキル
 EO付加物、含フッ素オルガノシロキサン系化合物等が
 挙げられる。例えばフロラード「FC-430」、「FC
 -431」(いずれも住友スリーエム(株)製)、サ
 ーフロン「S-141」、「S-145」(いずれも旭
 硝子(株)製)、ユニダイン「DS-401」、「DS
 -403」、「DS-451」(いずれもダイキン工業
 (株)製)、メガファック「F-8151」(日本大イ
 ンキ工業(株)製)、「X-70-092」、「X-7
 0-093」(いずれも信越化学工業(株)製)等を挙
 げることができる。好ましくは、フロラード「FC-4
 30」(住友スリーエム(株)製)、「X-70-09
 3」(信越化学工業(株)製)が挙げられる。

【0087】本発明のレジスト材料を使用してパターン
 を形成するには、公知のリソグラフィ技術を採用して
 行うことができる。例えばシリコンウエハー等の基板上
 にスピンコートリング等の手法で膜厚が0.1~1.0
 μm となるように塗布し、これをホットプレート上で6
 0~200℃、10秒~10分間、好ましくは80~1
 50℃、30秒~5分間プリベークする。次いで目的の
 パターンを形成するためのマスクを上記のレジスト膜上
 にかざし、連業外線、エキシマレーザー、X線等の高エ
 ネルギー線もしくは電子線を露光量1~200mJ/cm²
 程度、好ましくは10~100mJ/cm²程度と
 なるように照射した後、ホットプレート上で60~15

35

0℃、10秒～5分間、好ましくは80～130℃、30秒～3分間ポストエクスポージャー（PEB）する。更に、0.1～5%、好ましくは2～3%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）等のアルカリ水溶液の現像液を用い、10秒～3分間、好ましくは30秒～2分間、浸漬（dip）法、パドル（puddle）法、スプレー（spray）法等の常法により現像することにより基板上に目的のパターンが形成される。なお、本発明材料は、特に高エネルギー線の中でも254～120nmの遠紫外線又はエキシマレーザ、特に193nmのArF、157nmのF₂、146nmのKr₂、134nmのKrAr、126nmのAr₂等のエキシマレーザ、X線及び電子線による微細パターンニングに最適である。また、上記範囲を上限及び下限から外れる場合は、目的のパターンを得ることができない場合がある。

【0088】

【発明の効果】本発明のレジスト材料は、高エネルギー線に感応し、200nm以下、特に170nm以下の波長における感度が優れている上に、α位にフッ素化アルキル基を含むアクリル酸エステル系モノマーとビニルエーテル誘導体の共重合体をベース樹脂に用いることによりレジストの透明性が向上し、それと同時に優れたプラズマエッチング耐性を有する。従って、本発明のレジスト材料は、これらの特性により、特にF₂エキシマレーザの露光波長での吸収が小さいレジスト材料となりうるもので、微細でしかも基板に対して垂直なパターンを容易に形成でき、このためLSI製造用の微細パターン形成材料として好適である。

【0089】

【実施例】以下、合成例及び実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。

【0090】【合成例1】 下記モノマー1、モノマー2、及び3、4-ジヒドロピランの共重合

200mLのフラスコ中で、6.2gの下記モノマー1、8.53gの下記モノマー2、及び3.85gの3、4-ジヒドロピランを1、4-ジオキサン2.2gに溶解させ、十分に系中の酸素を除去した後、開始剤2、2'-アゾビス（2，4-ジメチルバレロニトリル）を0.85g仕込み、60℃まで昇温して24時間重合反応を行った。

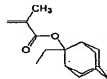
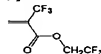
【0091】得られたポリマーを精製するために、反応混合物をイソプロパノール中に注ぎ、得られた重合体を沈殿させた。更に得られたポリマーをテトラヒドロフランに溶かし、イソプロパノール10L中に注いでポリマーを沈殿させる操作を二回繰り返した後、重合体を分離し、乾燥させた。このようにして得られた13.1gの白色重合体は光散乱法により重量平均分子量が7,500g/molであり、GPC溶出曲線より分散度（=M

36

w/Mn）が1.8の重合体であることが確認できた。得られたポリマーは¹H-NMRの測定結果より、モノマー1、モノマー2、及び3、4-ジヒドロピランの含有比が32:27:41の比で含むものであることがわかった。

【0092】

【化16】



Monomer 1

Monomer 2

【0093】【合成例2】 モノマー1、モノマー2、及びイソブチルビニルエーテルの共重合

200mLのフラスコ中で、7.35gのモノマー1、8.22gのモノマー2、及び4.42gのイソブチルビニルエーテルを1、4-ジオキサン2.2gに溶解させ、十分に系中の酸素を除去した後、開始剤2、2'-アゾビス（2，4-ジメチルバレロニトリル）を0.82g仕込み、60℃まで昇温して24時間重合反応を行った。

【0094】得られたポリマーを精製するために、反応混合物をイソプロパノール中に注ぎ、得られた重合体を沈殿させた。更に得られたポリマーをテトラヒドロフランに溶かし、イソプロパノール10L中に注いでポリマーを沈殿させる操作を二回繰り返した後、重合体を分離し、乾燥させた。このようにして得られた13.1gの白色重合体は光散乱法により重量平均分子量が7,900g/molであり、GPC溶出曲線より分散度（=Mw/Mn）が1.8の重合体であることが確認できた。得られたポリマーは¹H-NMRの測定結果より、モノマー1、モノマー2、及びモノマー3の含有比が31:28:41の比で含むものであることがわかった。

【0095】【合成例3】 モノマー1、モノマー2、及び3、4-ジヒドロピランの共重合

200mLのフラスコ中で、7.88gのモノマー1、8.81gのモノマー2、及び3.31gの2，3-ジヒドロフランを1，4-ジオキサン2.2gに溶解させ、十分に系中の酸素を除去した後、開始剤2、2'-アゾビス（2，4-ジメチルバレロニトリル）を0.88g仕込み、60℃まで昇温して24時間重合反応を行った。

【0096】得られたポリマーを精製するために、反応混合物をイソプロパノール中に注ぎ、得られた重合体を沈殿させた。更に得られたポリマーをテトラヒドロフランに溶かし、イソプロパノール10L中に注いでポリマーを沈殿させる操作を二回繰り返した後、重合体を分離し、乾燥させた。このようにして得られた13.1gの白色重合体は光散乱法により重量平均分子量が8,200

37

0 g/mol であり、GPC 溶出曲線より分散度 (=Mw/Mn) が 1.7 の重合体であることが確認できた。得られたポリマーは ¹H-NMR の測定結果より、モノマー 1、モノマー 2、及び 3、4-ジヒドロフランの含有比が 29:31:40 の比で含むものであることがわかった。

【0097】【合成例 4】 下記モノマー 3、モノマー 2、及び 3、4-ジヒドロフランの共重合 200 mL のフラスコ中で 9.32 g のモノマー 3、7.66 g のモノマー 2、及び 3.02 g の 3、4-ジヒドロフランを 1、4-ジオキサン 2.2 g に溶解させ、十分に系中の酸素を除去した後、開始剤 2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) を 0.57 g 仕込み、60℃まで昇温して 24 時間重合反応を行った。

【0098】得られたポリマーを精製するために、反応混合物をイソプロパノール中に注ぎ、得られた重合体を沈澱させた。更に得られたポリマーをテトラヒドロフランに溶かし、イソプロパノール 10 L 中に注いでポリマーを沈澱させる操作を二回繰り返した後、重合体を分離し、乾燥させた。このようにして得られた 13.1 g の白色重合体は光散乱法により重量平均分子量が 8,600 g/mol であり、GPC 溶出曲線より分散度 (=Mw/Mn) が 1.8 の重合体であることが確認できた。得られたポリマーは ¹H-NMR の測定結果より、モノマー 3、モノマー 2、及び 3、4-ジヒドロフランの含有比が 31:31:38 の比で含むものであることがわかった。

【0099】

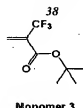
【化 17】

* 30

ポリマー	透過率 (%) 248 nm	透過率 (%) 193 nm	透過率 (%) 157 nm
合成例 1 ポリマー	99	99	58
合成例 2 ポリマー	99	99	56
合成例 3 ポリマー	99	99	57
合成例 4 ポリマー	99	92	51
比較例用ポリマー 1	90	5	15
比較例用ポリマー 2	91	80	12
比較例用ポリマー 3	82	6	17

【0103】レジスト調製及び露光

上記ポリマー及び下記に示す成分を表 2 に示す量で用いて常法によりレジスト液を調製した。次に、DUV-30 (Brewer Science 社製) を 55 nm の膜厚で成膜したシリコンウエハー上に得られたレジスト液をスピナーティング後、ホットプレートを用いて 100℃で 90 秒間バークし、レジストの厚みを 200 nm の厚さにした。これに F₂ エキシマレーザー (リソテ



【0100】【評価例】

ポリマー透過率測定

得られたポリマー 1 g をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) 20 g に十分に溶解させ、0.2 μm のフィルターで濾過してポリマー溶液を調製した。比較例用ポリマーとして、分子量 10,000、分散度 (Mw/Mn) 1.10 の単分散ポリヒドロキシステレンの硫酸基の 30% をテトラヒドロピラン基で置換したポリマーを用意し、これを比較例用ポリマー 1 とした。同様に、分子量 15,000、分散度 1.7 のポリメチルメタクリレートと比較例用ポリマー 2、メタ/パラ比 40/60 で分子量 9,000、分散度 2.5 のノボラックポリマーを比較例用ポリマー 3 とし、上記と同様の方法でポリマー溶液を調製した。

【0101】ポリマー溶液を MgF₂ 基板にスピナーティングして塗布後、ホットプレートを用いて 100℃で 90 秒間バークし、厚さ 100 nm のポリマー膜を MgF₂ 基板上に作成した。この基板を真空紫外光度計 (日本分光製、VUV-200S) に設置し、248 nm、193 nm、157 nm における透過率を測定した。測定結果を表 1 に示す。

【0102】

【表 1】

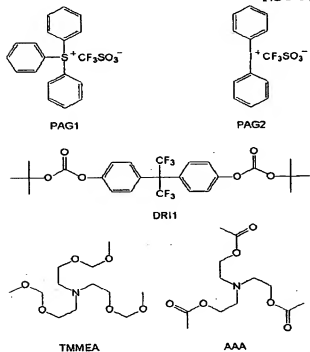
ック社、VUVES) で露光量を変化させながら露光し、露光後直ちに 120℃で 90 秒間バークし、2.38% のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液で 60 秒間現像を行って、露光量と残膜率の関係を求めた。膜厚が 0 になった露光量を E_{th} としてレジストの感度、そのときの tan θ を γ と求めた。

【0104】

【表 2】

ポリマー (重量部)	酸発生剤 (重量部)	塩基性 化合物 (重量部)	溶解阻止剤 (重量部)	溶媒 (重量部)	E t h 感度 (mJ/ cm ²)	γ
合成例 1 (100)	PAG1 (2)	トリブチルアンモニウム (0.1)	—	PGMEA (1,000)	16	20
合成例 2 (100)	PAG1 (2)	トリブチルアンモニウム (0.1)	—	PGMEA (1,000)	12	15
合成例 3 (100)	PAG1 (2)	トリブチルアンモニウム (0.1)	—	PGMEA (1,000)	13	16
合成例 4 (100)	PAG1 (2)	トリブチルアンモニウム (0.1)	—	PGMEA (1,000)	18	20
合成例 1 (100)	PAG1 (2)	トリブチルアンモニウム (0.1)	—	PGMEA (1,000)	16	22
合成例 1 (100)	PAG1 (2)	TMMEA	—	PGMEA (1,000)	16	25
合成例 1 (100)	PAG1 (2)	AAA	—	PGMEA (1,000)	18	26
合成例 1 (100)	PAG1 (2)	AACN	—	PGMEA (1,000)	21	35
合成例 1 (100)	PAG1 (2)	トリブチルアンモニウム (0.1)	DR11 (10)	PGMEA (1,000)	13	18
合成例 1 (100)	PAG2 (2)	トリブチルアンモニウム (0.1)	—	PGMEA (1,000)	11	22
比較例用 ポリマー-1 (100)	PAG1 (2)	トリブチルアンモニウム (0.1)	—	PGMEA (1,000)	18	16

【0105】



【0106】表1、2より本発明の高分子化合物を用いたレジスト材料は、F₂ (157 nm) の波長においても十分な透明性を確保できることがわかった。また、V

UVES 露光の結果、露光量の増大に従って膜厚が減少し、ポジ型レジストの特性を示すことがわかった。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

C 08 L 33/04

G 03 F 7/004

7/039

5 0 1

6 0 1

F I

C 08 L 33/04

G 03 F 7/004

7/039

テラート^{*} (参考)

5 0 1

6 0 1

(72) 発明者 原田 裕次

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1

信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(72) 発明者 畠山 潤

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1

信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(72) 発明者 渡辺 淳

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1

信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(72) 発明者 河合 義夫

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1

信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(72) 発明者 笹子 勝

大阪府高槻市幸町1番1号

(72) 発明者 遠藤 政孝

大阪府高槻市幸町1番1号

(72) 発明者 岸村 眞治

大阪府高槻市幸町1番1号

(72) 発明者 大谷 充孝

埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラ

ル硝子株式会社化学研究所内

(72) 発明者 宮澤 寛

埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラ

ル硝子株式会社化学研究所内

(72) 発明者 堤 憲太郎

埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラ

ル硝子株式会社化学研究所内

(72) 発明者 前田 一彦

東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1

セントラル硝子株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA09 AB16 AC05

AC08 AD03 BE00 BE10 BF08

BG00 CB07 CB14 CB41 CB55

CC20 FA01 FA12

4J002 BE04W BG03W BG07W BG08W

EB116 EJ038 EJ068 EN027

EN037 EN067 EN077 EN097

EU026 EU047 EU117 EV216

EV246 EV286 EW176 FD206

FD207 FD208 FD310 GP03

4J100 AE02Q AE09Q AL02R AL08R

AL26P BA03P BA03Q BA03R

BA04P BA04Q BA04R BA11P

BA11Q BA11R BA15P BA15Q

BA15R BA30P BA30Q BA30R

BC03P BC03Q BC03R BC04P

BC04Q BC04R BC07P BC07Q

BC07R BC08P BC08Q BC08R

BC09P BC09Q BC09R BC52P

BC52Q BC52R BC55P BC55Q

BC55R BC58P BC58Q BC58R

BC65P BC65Q BC65R BC79P

BC79Q BC79R CA04 CA05

JA38

Japanese Patent Laid-open No. 2002-293840 A

Publication date : October 9, 2002

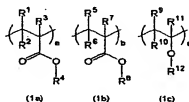
Applicant : Shin-Etsu Chemical Industry Co., Ltd., et al.

Title : POLYMER COMPOUND, RESIST MATERIAL, AND PATTERN

5 FORMATION METHOD

[Claim 1] A polymer compound of a weight-average molecular weight of 1,000 to 500,000 comprising repeating units of the following general formulae (1a) and (1c), or (1a), (1b) and (1c):

10 [Chemical Formula 1]



(wherein, R^1 , R^2 , R^5 to R^7 , R^9 , and R^{11} represent a hydrogen atom, a fluorine atom or a linear, branched or cyclic alkyl group or fluorinated alkyl group having 1 to 20 carbon atoms. R^3 represents a fluorine atom or a linear, branched or cyclic fluorinated alkyl group having 1 to 20 carbon atoms. R^4 and R^8 represent an acid labile group, close adhesive group, hydrogen atom or linear, branched or cyclic alkyl group or fluorinated alkyl group having 1 to 20 carbon atoms. R^{10} and R^{12} represent a hydrogen atom or linear, branched or cyclic mono-valent hydrocarbon group optionally containing a hetero atom or fluorinated mono-valent hydrocarbon group, having 1 to 20 carbon atoms. R^{10} and R^{12} may bond to form a ring, and in this case, R^{10} and R^{12} together represent a linear, branched or cyclic di-valent hydrocarbon group having 1 to 15 carbon atoms and optionally containing a hetero atom. $0 < a < 1$, $0 \leq b < 1$,

THIS PAGE BLANK (USPTO)

$0 < c < 1$, and $0 < a + b + c \leq 1$).

[Claim 2] The polymer compound according to Claim 1, wherein in the repeating unit of the formula (1a), R^3 represents a linear, branched or cyclic fluorinated alkyl group having 1 to 20 carbon atoms.

5 [Claim 3] The polymer compound according to Claim 2, wherein R^3 represents a trifluoromethyl group.

[Claim 4] A resist material comprising the polymer compound according to any one of Claims 1 to 3.

10 [Claim 5] A chemical amplification positive resist material comprising (A) the polymer compound according to any one of Claims 1 to 3, (B) an organic solvent, and (C) an acid generator.

[Claim 6] The resist material according to Claim 5, further comprising a basic compound.

15 [Claim 7] The resist material according to Claim 5 or 6, further comprising a solution inhibitor.

[Claim 8] A method of forming a pattern comprising the steps of:

(1) Applying the resist material according to any one of Claims 4 to 7 on a substrate,

20 (2) Heating the material, then, exposing this with high energy line having a wavelength band of 100 to 180 nm or 1 to 30 nm via a photomask, and

(3) If necessary, heating the material, then, developing this using a liquid developer.

[Claim 9] The method of forming a pattern according to Claim 8, wherein 25 said high energy line is F_2 laser, Ar_2 laser, or soft X ray.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

[0089]

[Examples]

The present invention will be explained below in detail with reference to examples and synthesis examples, however, the invention is not limited

5 thereto.

[0090]

[Synthesis Example 1]

Copolymerization of monomer 1 described below, monomer 2 and
3,4-dihydropyran

10 In a 200 mL flask, 7.62 g of a monomer 1 described below, 8.53 g of a monomer 2 described below and 3.85 g of 3,4-dihydropyran were dissolved in 2.2 g of 1,4-dioxane, and oxygen in the system was sufficiently removed, then, 0.85 g of an initiator 2,2'-azobis(2,4-dimethylvaleronitrile) was charged, and the mixture was heated up to 60°C to cause a polymerization reaction for 24 hours.

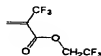
15 [0091]

For purifying the resulted polymer, the reaction mixture was poured into isopropanol, and the resulted polymer was precipitated. Further, the resulted polymer was dissolved in tetrahydrofuran and poured into 10 L of isopropanol to cause precipitation of a polymer, this procedure was repeated
20 twice, then, the polymer was separated and dried. 12.0 g of thus obtained white polymer could be confirmed to be a polymer having a weight-average molecular weight measured by a light scattering method of 7,500 g/mol, and having a dispersion (= Mw/Mn) measured by a GPC elution curve of 1.8. It was found that the resulted polymer had a mol content ratio of monomer 1 :
25 monomer 2 : 3,4-dihydropyran of 32:27:41 by ¹H-NMR measurement results.

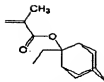
THIS PAGE BLANK (USPTO)

[0092]

[Chemical Formula 16]



Monomer 1



Monomer 2

[0093]

[Synthesis Example 2]

Copolymerization of monomer 1, monomer 2, and isobutyl vinyl ether

In a 200 mL flask, 7.35 g of a monomer 1, 8.22 g of a monomer 2 and 4.42 g of isobutyl vinyl ether were dissolved in 2.2 g of 1,4-dioxane, and oxygen in the system was sufficiently removed, then, 0.82 g of an initiator 2,2'-azobis(2,4-dimethylvaleronitrile) was charged, and the mixture was heated up to 60°C to cause a polymerization reaction for 24 hours.

[0094]

For purifying the resulted polymer, the reaction mixture was poured into isopropanol, and the resulted polymer was precipitated. Further, the resulted polymer was dissolved in tetrahydrofuran and poured into 10 L of isopropanol to cause precipitation of a polymer, this procedure was repeated twice, then, the polymer was separated and dried. 13.1 g of thus obtained white polymer could be confirmed to be a polymer having a weight-average molecular weight measured by a light scattering method of 7,900 g/mol, and having a dispersion (= Mw/Mn) measured by a GPC elution curve of 1.8. It was found that the resulted polymer had a mol content ratio of monomer 1 : monomer 2 : monomer 3 of 31:28:41 by ¹H-NMR measurement results.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

[0095]

[Synthesis Example 3]

Copolymerization of monomer 1, monomer 2, and 2,3-dihydrofuran

In a 200 mL flask, 7.88 g of a monomer 1, 8.81 g of a monomer 2 and
5 3.31 g of 2,3-dihydrofuran were dissolved in 2.2 g of 1,4-dioxane, and oxygen
in the system was sufficiently removed, then, 0.88 g of an initiator
2,2'-azobis(2,4-dimethylvaleronitrile) was charged, and the mixture was heated
up to 60°C to cause a polymerization reaction for 24 hours.

[0096]

10 For purifying the resulted polymer, the reaction mixture was poured
into isopropanol, and the resulted polymer was precipitated. Further, the
resulted polymer was dissolved in tetrahydrofuran and poured into 10 L of
isopropanol to cause precipitation of a polymer, this procedure was repeated
twice, then, the polymer was separated and dried. 13.1 g of thus obtained
15 white polymer could be confirmed to be a polymer having a weight-average
molecular weight measured by a light scattering method of 8,200 g/mol, and
having a dispersion (= Mw/Mn) measured by a GPC elution curve of 1.7. It
was found that the resulted polymer had a mol content ratio of monomer 1:
monomer 2: 2,3-dihydrofuran of 29:31:40 by ¹H-NMR measurement results.

20 [0097]

[Synthesis Example 4]

Copolymerization of monomer 3 described below, monomer 2 and
3,4-dihydropyran

In a 200 mL flask, 9.32 g of a monomer 3, 7.66 g of a monomer 2 and
25 3.02 g of 3,4-dihydropyran were dissolved in 2.2 g of 1,4-dioxane, and oxygen

THIS PAGE BLANK (USPTO)

in the system was sufficiently removed, then, 0.57 g of an initiator 2,2'-azobis(2,4-dimethylvaleronitrile) was charged, and the mixture was heated up to 60°C to cause a polymerization reaction for 24 hours.

[0098]

- 5 For purifying the resulted polymer, the reaction mixture was poured into isopropanol, and the resulted polymer was precipitated. Further, the resulted polymer was dissolved in tetrahydrofuran and poured into 10 L of isopropanol to cause precipitation of a polymer, this procedure was repeated twice, then, the polymer was separated and dried. 13.1 g of thus obtained
- 10 white polymer could be confirmed to be a polymer having a weight-average molecular weight measured by a light scattering method of 8,600 g/mol, and having a dispersion (= Mw/Mn) measured by a GPC elution curve of 1.8. It was found that the resulted polymer had a mol content ratio of monomer 3: monomer 2: 3,4-dihydropyran of 31:31:38 by ¹H-NMR measurement results.

15 [0099]



Monomer 3

[0100]

20 [Evaluation Example]

Measurement of polymer permeability

- 1 g of the resulted polymer was dissolved sufficiently in 20 g of propylene glycol monomethyl ether acetate (PGMEA), and filtrated through a filter of 0.2 μm to prepare a polymer solution. As a comparative polymer,
- 25 prepared was a polymer obtained by substitution of 30% of hydroxyl groups of

THIS PAGE BLANK (USPTO)

mono-dispersed polyhydroxystyrene having a dispersion (M_w/M_n) of 1.10 with tetrahydropyranyl groups, and this was used as a comparative polymer.

Likewise, polymethyl methacrylate having a molecular weight of 15,000 and a dispersion of 1.7 was used as a comparative polymer 2 and a novolak polymer

- 5 having a meta/para ratio of 40/60, having a molecular weight of 9,000 and a dispersion of 2.5 was used as a comparative polymer 3, and a polymer solution was prepared in the same manner as described above.

[0101]

- The polymer solution was applied on a MgF_2 substrate by spin coating, then, baked at 100°C for 90 seconds using a hot plate, to form a polymer membrane having a thickness of 100 nm on the MgF_2 substrate. This substrate was installed on a vacuum ultraviolet photometer (manufactured by JASCO Corporation, VUV-200S), and permeabilities at 248 nm, 193 nm, and 157 nm were measured. The measurement results are shown in Table 1.

15 [0102]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

[Table 1]

Polymer	Permeability (%) 248 nm	Permeability (%) 193 nm	Permeability (%) 157 nm
Polymer of Synthesis Example 1	99	99	58
Polymer of Synthesis Example 2	99	99	56
Polymer of Synthesis Example 3	99	99	57
Polymer of Synthesis Example 4	99	92	51
Polymer of Comparative Example 1	90	5	15
Polymer of Comparative Example 2	91	80	12
Polymer of Comparative Example 3	82	6	17

THIS PAGE BLANK (USPTO)